ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA
VOL. XXXII, 29 SECTIO D 1977

Zakład Chemii Ogólnej. Instytut Chemii Podstawowych. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: doc. dr hab. Stanisław Biliński

Stanisław BILIŃSKI, Diwa MISIUNA,
Lidia BIELAK, Barbara MARCEWICZ

Tautomeria układu: 2-hydrazyno-4-fenylo-tiazol ⇌ hydrazon 4-fenylo-tiazolonu-2. Pochodne aldehydowe

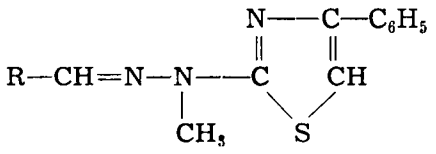
Таутомерия системы 2-гидразин-4-фенилтиазол⇌гидразон-4-фенилтиазолона-2. Производные альдегидов

The Tautomerism: [4-phenyl-thiazolone-(2)]-hydrazone⇌2-hydrazino-4-phenyl--thiazole. The Derivatives of Aldehyde

W poprzednich pracach poświęconych spektrofotometrycznemu wyznaczaniu stałych jonizacji pochodnych [4-metylo-3-R_1-tiazolideno-(2)]-hydrazonów aldehydu octowego, benzoesowego, nikotynowego i izonikotynowego (1—3) ustalono pewne zależności pozwalające na badanie tautomerii związanej z układem określonym w tytule. Objęte były nimi odpowiednie serie związków modelowych posiadających układ 2-hydrazyno-4-metylo-tiazolu, w którym tautomeria jest możliwa, oraz układy hydrazonu 4-metylo-3-R_1-tiazolonu-2 (R_1=CH_3, C_6H_5) o zablokowanej strukturze tiazolinowej i 2-(N_1-metylo-hydrazyno)-4-metylo-tiazolu o zablokowanej strukturze tiazolowej.

Widma cząstek obojętnych tych związków w nadfiolecie posiadają dwa pasma absorpcji: pierwsze w obszarze krótkofalowym o λ-max. w przedziale 239—245 nm, niezależnie od struktury badanych pochodnych, drugie — w obszarze długofalowym (λ-max.=286—390 nm), ściśle związane z odpowiednią postacią tautomeryczną (tiazol — tiazolina), ale niezależne w szeregu danego aldehydu od charakteru podstawnika w położeniu N_3 — pierścienia 4-metylo-tiazolu.

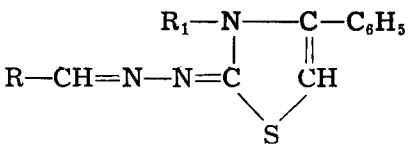
Celem naszej pracy było ustalenie charakteru omawianych zależności w serii związków modelowych zawierających odpowiednie formy hydrazonu 4-fenylo-3-R_1--tiazolonu-2. Związki I—IV otrzymano przez cyklizację 2-metylo-tiosemikarbazonów odpowiednich aldehydów z omega-bromoacetofenonem w metanolu.



I — IV.

I. R=CH_3. II. R=C_6H_5. III. R=3-C_5H_4N. IV. R=4-C_5H_4N.

Związki I-H — IV-H, I-CH_3 — IV-CH_3 i I-C_6H_5 — IV-C_6H_5 — przez cyklizację 4-R_1-tiosemikarbazonów ze wspomnianym wyżej bromoketonem.



I-H — IV-H, I-CH_3 — IV-CH_3, I-C_6H_5 — IV-C_6H_5.

I-H. R=CH_3, R_1=H.
II-H. R=4-C_6H_5, R_1=H [7]
III-H. R=3-C_5H_4N, R_1=H [9]
IV-H. R=4-C_5H_4N, R_1=H [9]
I-CH_3. R=CH_3, R_1=CH_3.
II-CH_3. R=C_6H_5, R_1=CH_3.
III-CH_3. R=3-C_5H_4N, R_1=CH_3 [10]
IV-CH_3. R=4-C_5H_4N, R_1=CH_3 [11]
I-C_6H_5. R=CH_3, R_1=C_6H_5.
II-C_6H_5. R=C_6H_5, R_1=C_6H_5.
III-C_6H_5. R=3-C_5H_4N, R_1=C_6H_5 [10]
IV-C_6H_5. R=4-C_5H_4N, R_1=C_6H_5 [11]

Wyjątek stanowi I-H. Jest on dostępny jedynie na drodze bezpośredniej kondensacji hydrazonu 4-fenylo-tiazolonu-2 z aldehydem octowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza odczynników

1. 2-(N_1-metylo-hydrazyno)-4-fenylo-tiazol.

Mieszaninę 2 g 2-metylo-tiosemikarbazydu[4] i 3,8 g omega-bromoacetofenonu w 12 ml metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 30 minut. Po oziębieniu całość zadano nadmiarem eteru, wytrącony osad (bromowodorek) odsączono, rozpuszczono w 50 ml wody i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodu. Po krystalizacji z 70% metanolu żółtozielone słupki o t.t. 88—90°C. Wydajność 3,3 g (87%.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_{11}N_3S$. Obliczono: 58,50% C, 5,40% H.
Otrzymano: 58,45% C, 5,23% H.

2. 2-metylo-tiosemikarbazon aldehydu nikotynowego.

Do roztworu 3 g 2-metylo-tiosemikarbazydu[4] w 20 ml etanolu dodano 3,2 g aldehydu nikotynowego i ogrzewano 30 minut do wrzenia. Następnie oziębiono, wytrącony osad odsączono i przekrystalizowano z metanolu. Bezbarwne słupki o t.t. 199—201°C. Wydajność 3,8 g (68%).

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_{10}N_4S$. Obliczono: 49,46% C, 5,18% H, 28,84% N.
Otrzymano: 49,22% C, 5,16% H, 28,72% N.

3. 2-metylo-tiosemikarbazon aldehydu izonikotynowego.

Postępowano jak przy analogu nikotynowym (pkt 2). Bezbarwne kostki o t.t. 209—210°C. Wydajność 3,25 g (63%).

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_{10}N_4S$. Obliczono: 49,46% C, 5,18% H, 28,84% N.
Otrzymano: 49,30% C. 5,16% H, 28,70% N.

4. β-metylo-β-[4-fenylo-tiazolilo-(2)]-hydrazon aldehydu octowego (I).

a) 0,95 g 2-metylo tiosemikarbazonu aldehydu octowego ([5]), 1,43 g omega-bromoacetofenonu i 0,95 g bezwodnego octanu sodu w 10 ml metanolu ogrzewano przez 40 minut do wrzenia. Po oziębieniu roztwór rozcieńczono 100 ml wody, wytrącony produkt odsączono i przekrystalizowano z etanolu. Bezbarwne kostki o t.t. 126—128°C. Wydajność 1,6 g (90%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{13}N_3$. Obliczono: 62,30% C, 5,66% H, 18,16% N.
Otrzymano: 62,17% C. 5,42% H, 18,24% N.

b) Do ciepłego roztworu 1,7 g 2-/N_1-metylo-hydrazyno/-4-fenylotiazolu w 10 ml metanolu dodano 0,4 g aldehydu octowego i ogrzewano do wrzenia w ciągu 15 minut. Następnie otrzymaną zawiesinę oziębiono, produkt odsączono i przekrystalizowano z etanolu. Bezbarwne kostki o t.t. 126—128°C. Wydajność 0,8 g (42%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{13}N_3S$. Obliczono: 18,16% N.
Otrzymano 18,00% N.

Mieszanina ze związkiem otrzymanym w punkcie 4a topi się bez depresji.

5. β-metylo-β-[4-fenylo-tiazolilo-(2)]-hydrazon aldehydu benzoesowego

a) 1,5 g 2-metylo-tiosemikarbazonu aldehydu benzoesowego([6]), 1,5 g omega-bromoacetofenonu w 20 ml metanolu ogrzewano 4 godz. do wrzenia, oziębiono, osad (bromowodorek) odsączono i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem sody. Po krystalizacji z 2-metoksyetanolu bezbarwne płytki o t.t. 190—192°C. Wydajność 1,7 g (75%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{15}N_3S$. Obliczono: 69,59% C, 5,15% H, 14,32% N.
Otrzymano: 69,41% C, 5,12% H, 14,22% N.

b) Roztwór 0,64 g wolnego hydrazynotiazolu (pkt 1) w 10 ml metanolu zadano 0,32 g aldehydu benzeosowego, ogrzewano do wrzenia przez 10 minut, oziębiono. Produkt odsączono i przekrystalizowano z 2-metoksy-etanolu. Bezbarwne płytki o t.t. 190—192°C. Wydajność 0,5 g (55%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{15}N_3S$. Obliczono: 14,32% N.
Otrzymano: 14,15% N.

Mieszanina ze związkiem otrzymanym w punkcie 5a topi się bez depresji.

6. β-metylo-β-[4-fenylo-tiazolilo-(2)]-hydrazon aldehydu nikotynowego (III).

a) 1 g 2-metylo-tiosemikarbazonu aldehydu nikotynowego (pkt 2) rozpuszczono w 10 ml etanolu, dodano 1 g omega-bromoacetofenonu i postępowano dalej jak w punkcie 5a. Po krystalizacji z etanolu jasnożółte słupki o t.t. 156—158°C. Wydajność 1,25 g (71%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4S$. Obliczono: 65,24% C, 4,79% H, 19,03% N.
Otrzymano: 65,38% C, 4,79% H, 18,79% N.

b) 0,75 g hydrazynotiazolu (pkt 1) i 0,36 g aldehydu nikotynowego w 7 ml metanolu ogrzewano 15 minut, oziębiono, produkt odsączono i przekrystalizowano z etanolu. Otrzymano jasnożółte słupki o t.t. 156—158°C. Wydajność 0,48 g (45%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4S$. Obliczono: 19,03% N.
Otrzymano: 18,90% N.

Mieszanina ze związkiem otrzymanym w punkcie 6a topi się bez depresji.

7. β-metylo-β-[4-fenylo-tiazolilo-(2)]-hydrazon aldehydu izonikotynowego (IV).

a) Mieszaninę 0,7 g 2-metylo-tiosemikarbazonu aldehydu izonikotynowego, 0,7 g omega-bromoacetofenonu i 0,7 g bezwodnego octanu sodowego w 10 ml metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 godz. Po krystalizacji z etanolu żółte słupki o t.t. 193—195°C. Wydajność 0,67 g (63%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4S$. Obliczono: 65,24% C, 4,79% H, 19,03% N.
Otrzymano: 65,43% C, 4,59% H, 18,87% N.

b) Postępowano analogicznie jak w punkcie 6b. Otrzymano 0,48 g (45%) produktu o t.t. 193—195°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4S$. Obliczono: 19,03% N.
Otrzymano: 18,95% N.

Mieszanina ze związkiem otrzymanym w punkcie 7a topi się bez depresji.

8. [4-fenylo-tiazolideno-(2)]-hydrazon aldehydu octowego (I). 1 g hydrazonu 4-fenylo-tiazolonu-2([7]) w 10 ml wrzącego metanolu zadano 0,5 ml aldehydu octowego i ogrzewano przez 30 minut. Roztwór z osadem rozcieńczono wodą, silnie oziębiono, produkt odsączono. Po krystalizacji z mieszaniny eter naftowy — benzen (1:1), a następnie z metanolu i susze-

niu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 100°C nad P_2O_5 bezbarwne igły o t.t. 152—154°C. Wydajność 1,02 g (90%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{11}N_3S$. Obliczono: 19,34% N.
Otrzymano: 19,20% N.

9. [4-fenylo-3-metylo-tiazolideno-(2)]-hydrazon aldehydu octowego (I-CH_3).

Roztwór 1 g 4-metylo-tiosemikarbazonu aldehydu octowego([2]) w 10 ml metanolu zadano 1,51 g omega-bromoacetofenonu, ogrzewano 1 godzinę, zobojętniono na gorąco nasyconym wodnym roztworem octanu sodu i rozcieńczono równą objętością wody. Po krystalizacji z 40% izopropanolu jasnożółte igły o t.t. 102—104°C. Wydajność 1,45 g (82%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{13}N_3S$. Obliczono: 18,16% N.
Otrzymano: 18,25% N.

10. [4,3-dwufenylo-tiazolideno-(2)]-hydrazon aldehydu octowego (I-C_5H_6).

1 g 4-fenylo-tiosemikarbazonu aldehydu octowego i 1,03 g omega-bromoacetofenonu rozpuszczono w 10 ml metanolu i postępowano analogicznie jak w punkcie 9. Po krystalizacji z mieszaniny 2-metoksy-etanol—metanol (1:1), a następnie z samego metanolu jasnożółte igły o t.t. 152—154°C. Wydajność 1,2 g (79%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{15}N_3S$. Obliczono: 14,32% N.
Otrzymano: 14, 28% N.

11. [4-fenylo-3-metylo-tiazolideno-(2)]-hydrazon aldehydu benzoesowego (II-CH_3).

Wychodząc z mieszaniny 1 g 4-metylo-tiosemikarbazonu aldehydu benzoesowego([8]) i 1,03 g omega-bromoacetofenonu w 10 ml metanolu postępowano jak w punkcie 9. Po krystalizacji z metanolu żółte blaszki o t.t 117—119°C. Wydajność 1,35 g (89%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{15}N_3S$. Obliczono: 14,32% N.
Otrzymano: 14,48% N.

12. [4,3-dwufenylo-tiazolideno-(2)]-hydrazon aldehydu benzoesowego (II-C_6H_5).

Stosując mieszaninę 1 g 4-fenylo-tiosemikarbazonu aldehydu benzoesowego([8]) i 0,78 g omega-bromoacetofenonu w 10 ml metanolu postępowano jak w punkcie 9. Po krystalizacji z mieszaniny 2-metoksyetanol—metanol (3:1) jasnożółte płytki o t.t. 193—195°C. Wydajność 1,4 g (ilościowa).

Analiza:
Dla wzoru $C_{22}H_{17}N_3S$. Obliczono: 11,88% N.
Otrzymano: 11,85% N.

Roztory badanych związków, roztwory specjalne, aparatura

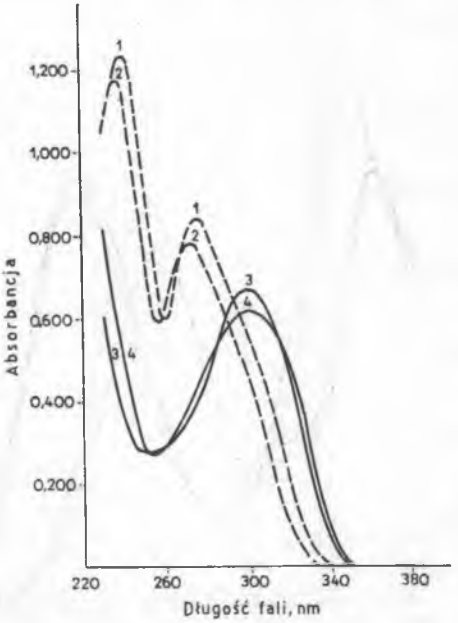
Podstawowe roztwory badanych związków w stężeniu 10^{-3}M, 5.10^{-4}M bądź $2,5.10^{-4}$M przygotowano przez rozpuszczenie odważki związku w metanolu. Roztwory robocze 10^{-4}M lub 5.10^{-5}M przyrządzano z roztworów podstawowych każdorazowo przed użyciem. Do ustalania siły jonowej roztworów stosowano 1M roztwór chlorku potasu. pH roztworów regulowano: roztworem 0,4M amoniaku i kwasu octowego, roztworem 1N kwasu solnego, roztworem 1N bezwęglanowego wodorotlenku potasu. Do pomiarów widm absorpcji w ultrafiolecie stosowano spektrofotometr Unicam SP 700 oraz spektrofotometr VSU 2P. Grubość warstwy roztworów 1 cm i 2 cm. pH roztworów oznaczano za pomocą pehametru PHM 22 (Radiometer) z ekspanderem skali PHA-630 P.

Analiza spektralna związków

Przygotowano serie roztworów związków o stałym stężeniu 10^{-5}M, 5.10^{-6}M bądź $2,5.10^{-6}$M (w 20% metanolu) i sile jonowej I=0,1, a różnych wartościach pH od 1 do 13. Odczytane wartości „pH" roztworów wodno-metanolowych nie miały tu znaczenia rzeczywistego wykładnika jonów wodorowych w roztworze i były jedynie stosowane do porównania kwasowości roztworów. Następnie dokonano pomiarów absorbancji danej próbki w całym zakresie widma, począwszy od λ=225 nm. Badane roztwory związków wykazywały dużą trwałość w czasie, jedynie w środowisku kwaśnym pH 1 uległy powolnemu rozkładowi. Otrzymane w ten sposób krzywe zależności absorbancji od pH roztworów pozwoliły na wyodrębnienie zakresów pH, w których występowały obojętne formy cząstek. Widma absorpcji cząstek obojętnych pochodnych 2-hydrazyno-4-fenylo-tiazolu i hydrazonu 4-fenylo-tiazolonu-2 przedstawiono na ryc. 1—4. Dane doświadczalne przeliczono na stężenie 5.10^{-5} M i grubość warstwy d=1 cm. Wartość λ-max. obu pasm absorpcji zamieszczono w tab. 1.

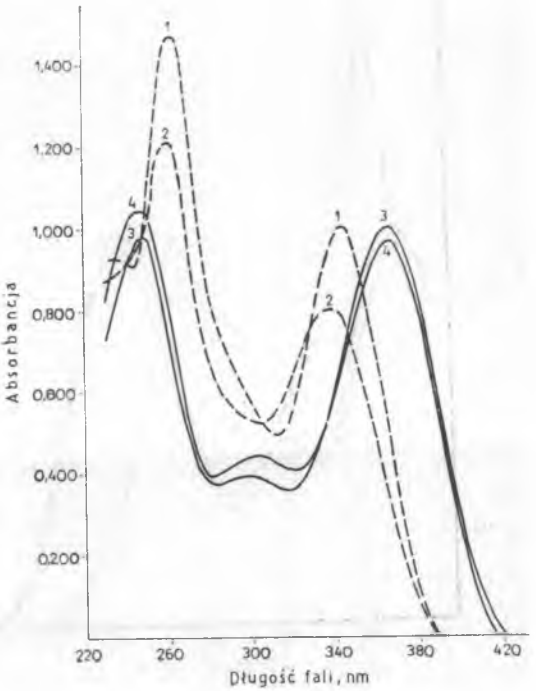
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Widma wszystkich badanych związków posiadają dwa pasma absorpcji. Pierwsze w obszarze krótkofalowym, niezależne od struktury związków z wartościami λ-max. w garnicach 240—265 nm i drugie w obszarze fal dłuższych związane z tautomerią układu 2-hydrazyno-tiazol⇌hydrazon tiazolonu-2 z λ-max. w granicach 275—390 nm. Podobnie jak w przypadku pochodnych 4-metylowych([3]), wartości drugiego λ-max. związków o za-



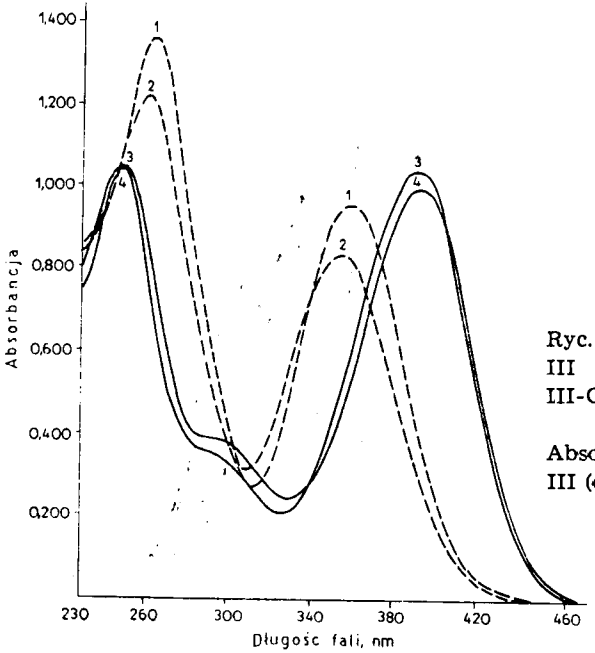
Ryc. 1. Widma absorpcji związków: I (krzywa 1), I-H (krzywa 2), I-CH_3 (krzywa 3), I-C_6H_5 (krzywa 4)

Absorption spectra of compounds: I (curve 1), I-H (curve 2), I-CH_3 (curve 3), I-C_6H_5 (curve 4)



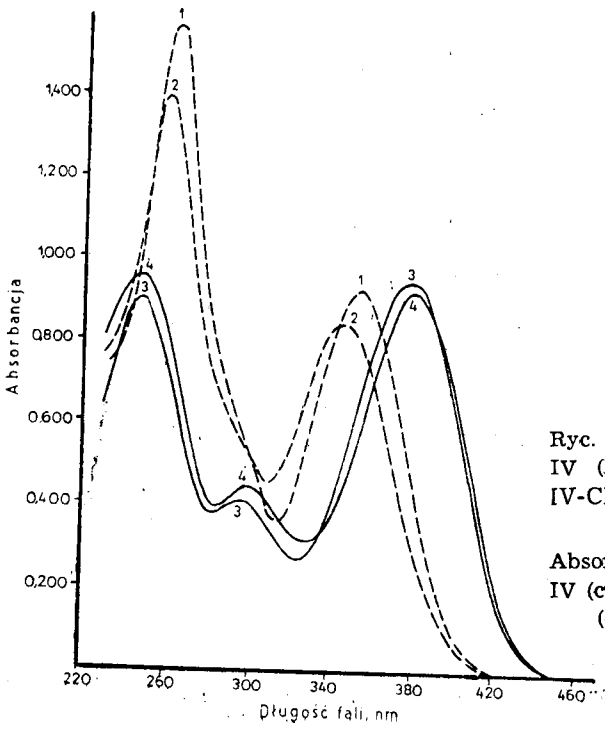
Ryc. 2. Widma absorpcji związków: II (krzywa 1), II-H (krzywa 2), II-CH_3 (krzywa 3), II-C_6H_5 (krzywa 4)

Absorption spectra of compounds: II (curve 1), II-H (curve 2), II-CH_3 (curve 3), II-C_6H_5 (curve 4)



Ryc. 3. Widma absorpcji związków: III (krzywa 1), III-H (krzywa 2), III-CH_3 (krzywa 3), III-C_6H_5 (krzywa 4)

Absorption spectra of compounds: III (curve 1), III-H (curve 2), III-CH_3 (curve 3), III-C_6H_5 (curve 4)



Ryc. 4. Widma absorpcji związków: IV (krzywa 1), IV-H (krzywa 2), IV-CH_3 (krzywa 3), IV-C_6H_5 (krzywa 4)

Absorption spectra of compounds: IV (curve 1), IV-H (curve 2), IV-CH_3 (curve 3), IV-C_6H_5 (curve 4)

Tabela 1

Związek	2-hydrazyno-tiazol λ-max/nm		hydrazon tiazolonu-2 λ-max/nm	
I	241	277		
I-H	238	274		
I-CH_3			*	301
I-C_6H_5			*	303
II	262	344		
II-H	260	340		
II-CH_3			248	366
II-C_6H_5			247	367
III	263	352		
III-H	260	345		
III-CH_3			248	377
III-C_6H_5			248	378
IV	263	358		
IV-H	260	354		
IV-CH_3			249	390
IV-C_6H_5			249	391

* λ-max. w obszarze widma poniżej 220 nm.

blokowanej strukturze tiazolinowej (I-CH_3 — IV-CH_3, I-C_6H_5 — IV-C_6H_5), w porównaniu z pochodnymi o zablokowanej strukturze tiazolowej (I—IV), wykazują wyraźne batochromowe przesunięcie. Zmiany te w obrębie pochodnych tego samego aldehydu mają charakter praktycznie stały, bez względu na rodzaj podstawnika nie tylko w położeniu 3-, ale i 4- pierścienia tiazolu.

Wartości λ-max. drugiego pasma w widmach związków I-H — IV-H, w których tautomeria jest możliwa, wskazują na to, że cząstki obojętne tych połączeń posiadają strukturę tiazolową.

PIŚMIENNICTWO

1. Biliński S., Misiuna D.: Chem. Anal. **19**, 661—670, 1974.
2. Biliński S., Misiuna D.: Chem. Anal. **20**, 775—784, 1975.
3. Biliński S., Misiuna D.: Chem. Anal. praca w druku.
4. Greer A. H.: J. Am. Chem. Soc,. **72**, 874—875, 1950.
5. Jensen K. A.: Acta chim. Scand. **22**, 1—50, 1968.
6. Cattelain E.: Bull. soc. chim. France **7**, 791—795, 1940.
7. Beyer H.: Ber. **85**, 1122—1129, 1952.
8. Pulvermacher G.: Ber. **27**, 613—630, 1894.
9. Biliński S., Tyburczyk W., Urban T.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio D **15**, 123—128, 1960.
10. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **23**, 107—115, 1968.
11. Biliński S., Chmielewski J.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio D **25**, 541—547, 1970.

Otrzymano 28 II 1976.

РЕЗЮМЕ

С помощью ИФ-спектроскопии изучено структуру соединений I-H до IV-H. Сравнение спектров поглощения этих соединений со спектрами N-метиловых производных: I-CH_3 до IV-CH_3 и I-C_6H_5 до IV-C_6H_5 — структура гидразона 4-фенил-3-R_1-тиазолона-2 (R_1=CH_3, C_6H_5) и I до IV — структура 2-/N_1-метилгидразин/-4-фенилтиазола показывает, что их нейтральные молекулы существуют в форме 2-гидразин-4-денилтиазола.

SUMMARY

By means of absorption spectroscopy in UV the structure of I-H — IV-H compounds have been investigated. The comparison of absorption spectra of these compounds with spectra of N-methyl derivatives: I-CH_3 — IV-CH_3, I-C_6H_5 — IV-C_6H_5 — [4-phenyl-3-R_1-thiazolone-(2)[-hydrazone structure (R_1=CH_3, C_6H_5) and I — IV — 2-(N_1-methyl-hydrazino)-4-phenyl-thiazole structure, shows that their neutral molecules are of the 2-hydrazino-4-phenyl-thiazole formation.